Ueber die

Einwirkung konzentrierter Schwefelsäure auf Chinolin

bei höherer Temperatur und Gegenwart von Quecksilbersulfat.

Von der

Kgl. Technischen Hochschule zu München

zur Erlangung der Würde

eines Doktors der technischen Wissenschaften

(Doktor-Ingenieurs)

genehmigte Dissertation.

Vorgelegt von

Adolf Schäffer

aus **Wien.**

Referent:
Prof. Dr. Andreas Lipp.

Korreferent:
Prof. Dr. Wilhelm Muthmann.

Tag der mündlichen Prüfung: 20. Dezember 1907.

München.
Buchdruckerei J. Fuller, Weinstrasse 3.
1908.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555409_0021

Ueber die

Einwirkung konzentrierter Schwefelsäure

auf Chinolin

bei höherer Temperatur und Gegenwart von Quecksilbersulfat.

Von der

Kgl. Technischen Hochschule zu München

zur Erlangung der Würde

eines Doktors der technischen Wissenschaften

(Doktor-Ingenieurs)

genehmigte Dissertation.

Vorgelegt von

Adolf Schäffer

aus **Wien.**

Referent:
Prof. Dr. Andreas Lipp.

Korreferent:
Prof. Dr. Wilhelm Muthmann.

Tag der mündlichen Prüfung: 20. Dezember 1907.

München.

Buchdruckerei J. Fuller, Weinstrasse 3.

1908.

Meinen lieben Eltern

dankbarst gewidmet!

Vorliegende Arbeit wurde im organischen Laboratorium der Kgl. Technischen Hochschule zu München ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, an dieser Stelle vor allem dem Vorstand des organ. chemischen Laboratoriums Herrn Professor Dr. A. Lipp, auf dessen Anregung und unter dessen liebenswürdiger Leitung diese Arbeit entstanden, für das mir in jeder Hinsicht bewiesene Entgegenkommen meinen innigsten Dank auszusprechen.

Es sei mir ferner gestattet, meinem hochverehrten Lehrer Herrn Professor Dr. G. Rohde, der mir in liebenswürdigster Weise seine reiche Erfahrung bei der Ausführung dieser Arbeit zuteil werden liess, herzlichst zu danken.

Im März 1896 wurde der Badischen Anilin- und Sodafabrik ein Verfahren patentiert[1]), nach welchem Phtalsäure aus Naphtalin durch Oxydation mittelst Schwefelsäure erhalten wird. In dem bezüglichen Patent finden sich folgende nähere Angaben:

»Beim Erhitzen von Naphtalin mit Schwefelsäure auf 200° und höher, tritt ein Zerfall des ersteren ein. Die Schwefelsäure, deren Menge und Konzentration innerhalb weiter Grenzen schwanken kann, wirkt dann oxydierend, und es entstehen neben Schwefeldioxyd, Kohlendioxyd und Wasser, sulfurierte Phtalsäure und Phtalsäure als solche. Soll nun Phtalsäure in der Hauptmenge bei dieser Reaktion entstehen, so empfiehlt es sich, das in dieser Richtung am besten wirkende Merkurisulfat, oder freies Quecksilber, oder aber durch Schwefelsäure zerlegbare Quecksilberverbindungen zuzugeben und ausserdem die Temperatur auf über 300° beziehungsweise bis zum völligen Abdestillieren der Schwefelsäure zu steigern.«

Bezugnehmend auf das eben angeführte Verfahren, sollte nun in nachfolgender Arbeit der Versuch gemacht werden, aus Chinolin durch Oxydation mit Schwefelsäure bei Gegenwart von Quecksilbersulfat die Chinolinsäure, resp. die infolge der dabei anzuwendenden hohen Temperatur zu erwartende β-Pyridincarbonsäure — die sogen. Nicotinsäure — zu erhalten. Im einzelnen verfuhr ich dabei folgendermassen:

In einer tubulierten Retorte wurden 10 gr. reines Chinolin mit der 10fachen Menge konzentrierte Schwefelsäure und der halben Gewichtsmenge Merkurisulfat über freier,

[1]) D. R. P. No. 91202 vergl. Friedländer, Theerfarbenfabrikation Bd. IV 164.

bewegter Flamme erhitzt. Bei ungefähr 170—180° uncorr. begann eine geringe Gasentwicklung von Schwefeldioxyd und Kohlendioxyd einzutreten. Dieselbe wurde mit steigender Temperatur zusehends stärker, bis bei ungefähr 250—270° ein lebhaftes Aufschäumen der inzwischen braun gewordenen Reaktionsflüssigkeit begann; nach ca. 3 Minuten liess die Gasentwicklung wieder beträchtlich nach und hörte nach etwa einstündigem Erhitzen auf 300—310° allmählich fast ganz auf.

Aus der in der Retorte verbliebenen Reaktionsflüssigkeit — die während des Erhitzens überdestillierende Schwefelsäure wurde aufgefangen — wurden behufs Voruntersuchungen ca. 5 ccm entnommen. In derselben waren neben Schwefelsäure, gelöstem Merkurisulfat und allenfalls noch unzersetztem Chinolin, hauptsächlich Nicotinsäure, und möglicherweise auch durch Sulfurierung entstandene Sulfosäuren zu erwarten.

Die mit Wasser verdünnte Probe wurde zur Fällung des als Merkurisulfat gelösten Quecksilbers mit Schwefelwasserstoff behandelt und das ausgeschiedene Quecksilbersulfid abfiltriert. Das Filtrat versetzte ich mit überschüssigem Alkali, wodurch sowohl die Schwefelsäure als auch die organischen Säuren in ihre Kaliumsalze übergeführt wurden. Behufs Entfernung des eventuell unzersetzten Chinolins destillierte ich mit Wasserdampf, doch konnte Chinolin im Destillat weder durch den Geruch, noch durch die Reaktion mit wässeriger Pikrinsäurelösung, trotz längeren Stehens der Probe, nachgewiesen werden. Es musste demnach angenommen werden, dass dasselbe vollständig in Reaktion getreten ist.

Die bei der Wasserdampfdestillation in der Retorte zurückgebliebene alkalische Lösung wurde schwach mit Schwefelsäure angesäuert, um die darin erwartete Nicotinsäure, sowie die möglicherweise entstandenen Sulfosäuren frei zu erhalten. Die so sich ergebende schwachsaure Lösung wurde ziemlich weit eingeengt, wobei zu wiederholten Malen vom ausgeschiedenen Kaliumsulfat abfiltriert wurde.

Das Filtrat übersättigte ich mit essigsaurem Natrium. Da die Nicotinsäure mit Essigsäure kein Salz bildet, sollte sie infolge der hohen Konzentration der Lösung nach längerem Stehen zur Abscheidung gelangen. Der zur Ausscheidung kommende Krystallniederschlag bestand jedoch nur aus Natriumsulfat, und auch ein weiteres zwölfstündiges Stehenlassen unter Kühlung ergab nicht die geringste Abscheidung von Nicotinsäure. Die Lösung wurde nun am Wasserbade zur Trockne eingedampft und versucht, ob Aether aus dem Abdampfrückstand etwas Organisches herauszulösen imstande sei. Dies war nicht der Fall. Ein zweiter Versuch, der bezweckte, etwa vorhandene Nicotinsäure durch vorsichtige Sublimation von den übrigen Substanzen zu trennen, hatte ebenfalls keinen Erfolg.

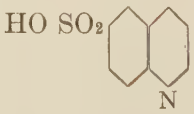
Behufs Zersetzung der organ. Natriumsalze wurde nun der Rückstand mit Salzsäure gut durchfeuchtet, und die Essigsäure sodann durch Erhitzen auf 118° verdampft. Den Abdampfrückstand extrahierte ich durch dreiviertelstündiges Erhitzen am Rückflusskühler mit Alkohol und dampfte das alkoholische Filtrat alsdann zur Trockne ein. In einer Probe des Rückstandes konnte durch Glühen mit metallischem Kalium reichlich Stickstoff nachgewiesen werden. Beim Erhitzen einer Probe am Platinblech verkohlte die Substanz unter starkem Aufblähen und Verbreitung eines intensiven Chinolingeruches. Erhitzen mit metallischem Natrium ergab die Anwesenheit beträchtlicher Mengen von Schwefel. Hiedurch ist sehr wahrscheinlich gemacht, dass durch die Einwirkung der konz. Schwefelsäure eine Zersetzung irgendwie beträchtlicher Mengen von Chinolin überhaupt nicht stattfindet, anderseits deutet der Schwefelgehalt und das starke Aufblähen beim Erhitzen auf eine Sulfurierung hin.

Nach diesen einleitenden Vorversuchen wurde die Hauptmenge des Retorteninhalts, nachdem derselbe versuchsweise nochmals eine halbe Stunde auf 300° erhitzt worden war, mit Wasser verdünnt, vom ausgeschiedenen basischen Quecksilbersulfat filtriert und während einer halben Stunde

Schwefelwasserstoff in das Filtrat eingeleitet. Durch die Anwesenheit von organischer Substanz war eine ganz erhebliche Verzögerung in der Fällung des Merkurisulfides zu konstatieren, sodass zur vollständigen Entfernung des Quecksilbers ein nochmaliges halbstündiges Einleiten von Schwefelwasserstoff nötig war. Nach dem Abfiltrieren und völligem Auswaschen des Quecksilbersulfides, bis im Waschwasser organische Substanz nicht mehr nachzuweisen war, wurde der überschüssige Schwefelwasserstoff aus dem mit den Waschwässern vereinigten Filtrat durch Kochen entfernt, wobei sich die Lösung dunkelrot färbte. Alsdann wurde selbe mit Kalilauge schwach alkalisch gemacht und zur Neutralisation Kohlendioxyd eingeleitet.

Die so behandelte Lösung dampfte ich am Wasserbade zur Trockne und extrahierte den Abdampfrückstand mit Alkohol am Rückflusskühler. Der alkoholische Auszug wurde heiss filtriert und der Alkohol langsam abgedampft. In dem sich hiebei ergebenden festen braungefärbten Rückstande konnten nur mehr die Kalisalze der gebildeten Sulfosäuren, neben etwaigen Oxydationsprodukten — deren Bildung durch das Auftreten von Schwefeldioxydgas bei der Reaktion wahrscheinlich wurde — vorhanden sein. Dass übrigens nur ein ganz geringer Teil des Chinolins einer Oxydation unter Zersetzung verfallen sein konnte, ergab sich daraus, dass die auf titrimetischem Wege bestimmte Menge Schwefligesäure nur 0,7% der angewandten Menge Schwefelsäure betrug. Der Hauptsache nach war eben bei der Reaktion nur eine Sulfurierung des Chinolins eingetreten.

Nach den von Georgievics[1]) erhaltenen Resultaten war es am naheliegendsten, die Entstehung der 6- oder p-Chinolinsulfosäure anzunehmen;



[1]) Monatshefte für Chemie: 8 S. 577 u. 639.

die folgenden Versuche bewegten sich deshalb zunächst in dieser Richtung.

Von dem beim Abdampfen des alkoholischen Auszuges erhaltenen Rückstand (vergl. oben) wurde eine Probe in Wasser gelöst und der Krystallisation überlassen. Da selbst nach tagelangem Stehen aber eine Krystallausscheidung nicht erfolgte, dampfte ich die Lösung sehr weit ein und liess im Exsiccator weiter stehen. Ich erhielt auf diese Weise ein Kaliumsalz in Form einer seidenglänzenden Krystallmasse, die unter dem Mikroskop betrachtet, aus lauter kleinen Nädelchen bestand. — Das Kaliumsalz der G-Säure hingegen krystallisirt nach Happ[1]) in Form glänzender Tafeln. —

Ein weiterer Versuch bezweckte die Darstellung und Krystallisation des Silbersalzes: eine wässerige Lösung des Kaliumsalzes wurde mit salpetersaurem Silber versetzt, wodurch aus der konzentr. Lösung nach kurzem Stehen eine Krystallausscheidung — lange, feine Nadeln, mit aufsitzenden Warzen erfolgte. Die Krystalle erwiesen sich sowohl beim Erwärmen, als auch bei längerem Stehen am Lichte als zersetzlich, indem sie allmählich schwarz wurden. — Nach den vorliegenden Literaturangaben[1]) krystallisirt das Silbersalz der G-Säure unter gewissen Bedingungen zwar ebenfalls in feinen Nadeln, dagegen finden sich Angaben über eine Unbeständigkeit desselben nicht vor.

Da für die eben besprochenen Versuche inzwischen das Ausgangsmaterial verbraucht worden war, schritt ich zu einer neuerlichen Herstellung der Sulfosäuren, bei welcher ich nun, wie auch bei den späteren Wiederholungen so verfuhr, dass ich in die mit Wasser verdünnte Reaktionsmasse, ohne vorher das Quecksilber durch Schwefelwasserstoff auszufällen, in der Siedehitze Baryumcarbonat resp. Baryumhydrat in pulverisierter Form zur Neutralisation der überschüssigen Schwefelsäure eintrug. Dadurch erhielt ich neben unlöslichem Baryumsulfat und basischem Quecksilber-

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 17, 192 u. folg.

salz, die löslichen Baryumsalze der organischen Säuren. Daneben machte sich immer ein schwacher Chinolingeruch bemerkbar.

Vom Niederschlage wurde heiss abgesaugt, und derselbe bis zur völligen Entfernung der organischen Substanzen ausgekocht. In das mit den Waschwässern vereinigte Filtrat wurde sodann im Falle der Anwendung von Barythydrat (siehe oben) in der Kälte Kohlendioxyd eingeleitet und ohne zu filtrieren zum Kochen erhitzt. Das gebildete lösliche Baryumbicarbonat fiel dadurch als Baryumcarbonat völlig aus und nun erst wurde abfiltriert und ausgewaschen.

Das Filtrat sammt Waschwässern dampfte ich bis zur Syrupkonsistenz ein und überliess es sich selbst. Statt in einer krystallisierten Form, erhielt ich das Baryumsalz jedoch nur als syrupöse Masse, die sich in kaltem Alkohol als unlöslich — in heissem als schwer löslich erwies.

Auf dieses Verhalten gestützt, versetzte ich eine heisse konzentrierte, wässerige Lösung des Rohbaryumsalzes tropfenweise mit Aethylalkohol, bis eine auftretende Trübung eben noch bestehen blieb. Die filtrierte Probe ergab nach tagelangem Stehen eine pulverige, jedoch nicht krystallinische Ausscheidung. Da auch bei öfterer Wiederholung dieses Versuches eine Krystallisation des Baryumsalzes nicht zu erzielen war, schritt ich nun sofort dazu, aus dem Baryumsalz durch Umsetzung die freie Säure herzustellen.

Versuche zur Gewinnung und Identifikation der freien Säure.

Die wässerige Lösung des erhaltenen Rohbaryumsalzes wurde in der Siedehitze, bis eben zur vollständigen Fällung des Baryums als Baryumsulfat mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, vom schwefelsauren Baryum abfiltriert, und dieses gut ausgekocht. Das Filtrat mitsammt den Waschwässern engte ich ziemlich weit ein, und liess es behufs Krystallisation längere Zeit über konzentr. Schwefelsäure stehen. Doch ergab sich auch hier, ähnlich wie beim Baryumsalz nur eine syrupöse Masse.

Eine Probe dieser Rohsäure wurde nun in kochendem Alkohol gelöst — in welchem sie sehr schwer löslich ist — und der Verdunstung überlassen. Doch erzielte ich auf diese Weise eine Krystallabscheidung nicht.

Da die Säure in Aceton unlöslich ist, versuchte ich sie nunmehr in folgender Weise krystallisiert zu erhalten: Die wässerige Lösung der freien Säure wurde bis zur bleibenden Trübung tropfenweise mit Aceton versetzt. Es bildete sich zuerst eine ölige, schwere Schichte — wahrscheinlich aus einer stark konzentrierten wässerigen Lösung der freien Säure bestehend — oberhalb welcher sich wässeriges Aceton befand. Durch Schütteln vereinigten sich die beiden Schichten anfangs zu einer klaren, später bei wiederholtem Zusatz von Aceton zu einer durch flockige Abscheidung getrübten Lösung, aus welcher — nach dem Filtrieren — beim Abkühlen mit Eiswasser ein gelblichweisser Niederschlag zur Ausscheidung gelangte. Durch Absaugen von der Lösung getrennt, musste derselbe direkt durch Abpressen getrocknet werden; ein Auswaschen mit Aceton war deshalb untunlich, da selbes — wie eine Probe bewies — verschmierend auf die Säure wirkte.

Die Untersuchung der durch Ausfällung mit Aceton erhaltenen freien Säure ergab folgendes:

Unter dem Mikroskop betrachtet, erwies sie sich als ein aus kleinen Nadeln oder Prismen bestehendes Produkt.

Sowohl die Prüfung auf Schwefel, als auch auf Stickstoff fiel positiv aus.

In Wasser zeigte sich die Säure weniger leicht löslich als die Rohsäure; in Alkohol war sie wie jene schwer löslich.

Beim Erhitzen im Schmelzröhrchen trat bei ungefähr 250° uncorr. unter gleichzeitiger schwacher Verkohlung eine Sinterung ein, doch schmolz das Produkt selbst bei der Siedetemperatur der konzentr. Schwefelsäure noch nicht.

Behufs Herstellung des Calciumsalzes wurde sodann eine stark konzentrierte, wässerige Lösung der Säure mit überschüssigem kohlensaurem Calcium gekocht, filtriert und

sich selbst überlassen. Es resultierte ein zwar krystallinischer Körper, der jedoch keine bestimmbare Kristallform erkennen liess.

Zu einem ähnlichen Resultate führte ein Versuch mit Hilfe von Baryumcarbonat, das Baryumsalz der Säure zu erhalten.

Auch ein Versuch nach den Angaben von Claus und Küttner[1]) die freie Säure durch Darstellung des Tribromchinolins — vom Schmelzpunkt 170° — zu indentificieren, führte zu keinem entscheidenden Resultat, da die Menge des erhaltenen Bromproduktes — dasselbe bildete feine Nädelchen, die bei 172° schmolzen — trotz seiner Unlöslichkeit in der Reaktionsflüssigkeit nur einen kleinen Bruchteil der angewandten Säure betrug.

Nach diesen Misserfolgen schritt ich wieder zur Darstellung von Salzen direkt aus der Rohsäure und bemühte mich zunächst, das

Baryumsalz

kristallisirt zu erhalten.

Mit Rücksicht auf die günstigen Resultate, die mit Aceton bei der Abscheidung der freien Säure aus ihren wässerigen Lösungen erhalten worden waren, wurde vorerst versucht, das in Aceton unlösliche Baryumsalz in analoger Weise zu erhalten.

Eine heisse wässerige Lösung des Rohbaryumsalzes wurde mit ungefähr $^2/_3$ ihres Volumens Aceton versetzt, bis eine eben auftretende Trübung noch bestehen blieb. Die filtrierte Probe wurde nun längere Zeit verkorkt stehen gelassen, doch schied sich aus der Lösung nur ein flockiger Niederschlag ab. Auch durch weiteren und wiederholten Zusatz von Aceton zu den jeweiligen Mutterlaugen der flockigen Ausscheidungen, konnte eine kristallinische Absonderung des Baryumsalzes nicht erhalten werden.

Weitere Versuche, das Baryumsalz aus seiner konzentr. wässerigen Lösung durch Zusätze von Aethylalkohol und von Pyridin in kristallisierter Form zur Ausscheidung zu bringen, ergaben ebenfalls nur negative Resultate.

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 19, 2885.

Endlich gelang es mir, durch wiederholtes Zufügen von Methylalkohol zur konz. wässerigen Lösung in der Hitze und nachfolgendem Erkaltenlassen der schwach getrübten Flüssigkeit ein schön kristallisirtes, unter dem Mikroskop betrachtet, aus zahlreichen radiär gestellten Nädelchen bestehendes Produkt zu erhalten; die ersten Abscheidungen waren jedoch auch hier immer nur flockige. Die Mutterlauge der so erhaltenen Krystalle wurde eingeengt, nochmals in der Hitze mit Methylalkohol versetzt, und die Lösung wieder im Wasserbade erkalten gelassen. Diesesmal resultierten jedoch nur mikroskopisch kleine, durchsichtige Kügelchen ohne jede Krystallform.

Trotzdem nun dieses Verhalten schon auf eine Erschöpfung der Mutterlauge an reinem Baryumsalz hinwies, wurde dennoch mit der weiteren Ausfällung durch Methylalkohol fortgefahren. Die dabei erzielten Produkte wurden ihrem Aussehen nach immer unschöner, bis zuletzt eine weitere Abscheidung überhaupt nicht mehr erfolgte. — Happ[1]) erhielt das Baryumsalz der 6-Säure in Krystallblättchen.

Eine zweite Probe des Rohbaryumsalzes wurde sodann mit Methylalkohol längere Zeit am Rückflusskühler ausgezogen, und der heiss filtrierte alkoholische Auszug zur Trockne verdampft. Es verblieb dabei eine ziemlich bedeutende Rückstandsmenge, ein Zeichen, dass in der Hitze ein erheblicher Teil des Baryumsalzes von Methylalkohol gelöst wurde. Den Abdampfrückstand zog ich nun abermals mit ganz wenig Methylalkohol am Rückflusskühler aus und liess das alkoholische Filtrat stehen. Es ergab sich daraus auch hier wieder ein nur aus Kügelchen bestehendes Produkt.

Versuche zur Darstellung des Kaliumsalzes aus dem Roh-Baryumsalz.

30 gr des Rohbaryumsalzes wurden in wässeriger Lösung durch Kaliumcarbonat-Lösung in der Hitze in das Kaliumsalz umgesetzt. Die wässerige Lösung des letzteren

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 17. 192.

wurde nach dem Abfiltrieren vom ausgeschiedenen Baryumcarbonat eingeengt und mit derselben folgende Versuche angestellt:

Eine Probe der konzentrierten Lösung wurde tropfenweise mit Aethylalkohol versetzt, in welchem sich das Kaliumsalz als schwer löslich erwies. Es resultierten kleine farblose Nädelchen.

Durch Versetzen der Lösung mit Aceton erfolgte nur eine flockige Abscheidung.

Eine Probe festen Kaliumsalzes mit gleichen Volumen Aethyl- und Amylalkohol gekocht, heiss filtriert und erkalten gelassen, gab eine ziemlich starke Ausscheidung feiner Nädelchen, die aber — unter dem Mikroskop betrachtet — den Eindruck der Einheitlichkeit nicht machten.

In Amylalkohol allein löste sich in der Hitze nur ein geringer Teil des festen Roh-Kaliumsalzes auf, der beim Erkalten der Lösung in kleinen Krystallnadeln wieder zur Ausscheidung kam.

Es wurde nunmehr eine Probe der stark konzentrierten wässerigen Lösung des Kaliumsalzes längere Zeit über konzentrierte Schwefelsäure gestellt. Da jedoch auf diese Weise eine Krystallisation nicht zu erhalten war, sondern blos eine Abscheidung warzenförmiger Gebilde, wurde die Lösung, deren Menge 30 ccm betrug, mit genau 80 ccm 96 %igem Alkohol versetzt, gut durchgeschüttelt und filtriert. Im Filtrat vollzog sich nach längerem Stehen eine langsame Krystallabscheidung, die durch Einstellen in eine Kältemischung ausserordentlich beschleunigt wurde. Innerhalb einer halben Stunde nach dem Abkühlen war ein reichlicher Krystallbrei zur Abscheidung gekommen, in dem unter dem Mikroskop kleine Nadeln zu erkennen waren; doch konnte auch hier der Eindruck einer Einheitlichkeit nicht gewonnen werden. Durch Erhitzen dieser Krystallisation mit einer Mischung von 90 Teilen Alkohol und 15 Teilen Wasser am Rückflusskühler, nachfolgendem Filtrieren und Stehenlassen der Lösung erhielt ich zwar beim Erkalten derselben ein bedeutend schöneres, aber noch immerhin nicht ganz einheitliches Produkt.

Durch fortgesetztes Konzentrieren und Wiederversetzen der heissen Mutterlaugen mit Aethylalkohol, gelang es aber schliesslich doch, einen vollkommen einheitlichen, aus kleinen, farblosen und durchsichtigen Nadeln bestehenden Körper zu erhalten. — Wie schon früher erwähnt, erhielt Happ [1]) das Kaliumsalz der 6-Säure in Form glänzender Tafeln!

Das so erhaltene Kaliumsalz wurde zur Analyse gebracht.

Analyse des Kaliumsalzes.

Dasselbe konnte erst nach achttägigem Stehen über konzentrierter Schwefelsäure zur Gewichtskonstanz gebracht werden, bei weiterem 2-stündigem Erhitzen desselben im Xylolbad (108—110°) fand eine weitere Gewichtsabnahme nicht mehr statt.

0,2961 gr trockenes Kaliumsalz wurde in einer Platinschale mit wenig konzentrierter Schwefelsäure übergossen und sodann solange vorsichtig erhitzt, bis keine Schwefelsäuredämpfe mehr entwichen. Das Abrauchen mit konzentrierter Schwefelsäure wurde dann wiederholt, bis sämmtliche Kohle oxydiert war. Den Glührückstand versetzte ich mit Ammoncarbonat-Lösung und dampfte behufs Umsetzung des gebildeten Kaliumpyrosulfates in Kaliumsulfat und flüchtiges Ammonsulfat wieder zur Trockne ab. Der Rückstand wurde bis zur Gewichtskonstanz geglüht.

0,2961 gr angew. Substanz ergab so 0,1017 gr K_2SO_4
= 15,43 % K.

Eine zweite Kaliumbestimmung ergab in
0,3469 gr Kaliumsalz . . . . . 0,1198 gr K_2SO_4
= 15,51 % K.

Durch diese beiden Analysen ist festgelegt, dass bei der Sulfurierung des Chinolins nur eine Sulfogruppe in einen Chinolinkern eingetreten sein konnte.

Für das Kaliumsalz einer Chinolinmonosulfosäure berechnet sich nämlich K = 15,84 %.

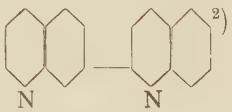
[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 17, 192 u. ff.

Mit Rücksicht darauf, dass bei der Reaktion auch Schwefeldioxyd aufgetreten war, und die isolierte Säure nur einen Bruchteil der angewandten Chinolinmenge repräsentierte, musste aber auch mit der Möglichkeit der Bildung einer Bichinolyldisulfosäure gerechnet werden, deren Kaliumsalz 15,90 % K enthalten würde, und die bei einer Entwicklung von 0,7 % Schwefeldioxyd aus der angewandten Schwefelsäuremenge (vergl. oben), in einer Ausbeute von rund 30% entstehen könnte.

Da ausserdem, wie an den bezüglichen Stellen bereits angedeutet worden ist, die Eigenschaften der schon dargestellten Salze von den Angaben über jene der bekannten Chinolinsulfosäuren, speciell der „6-Säure", vielfache Abweichungen zeigten, gewann diese Annahme noch an Wahrscheinlichkeit.

Von den bereits bekannten Bichinolyldisulfosäuren konnten, nach den in der Literatur sich vorfindenden Angaben nur die β-Sulfonsäure des 2—3′ Bichinolyls:

oder aber jene des 7—2′ Bichinolyls:



einigermassen in Betracht kommen.

Da das Kaliumsalz der Sulfosäure des 7—2′ Bichinolyls nach der citierten Literaturangabe mit 3 Mol. Wasser krystallisiert, bestimmte ich den Wassergehalt meines Kaliumsalzes, fand aber für eine Bichinolyldisulfosäure berechnet ca. 2 Mol.:

0,2834 gr Kaliumsalz ergaben bei 110° getrocknet 0,0201 gr Gewichtsabnahme = 7,09% Wasser oder ca. 2 Mol. (entsprechen 6,91 %).

[1]) Monatshefte für Chemie: 7,323;

[2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges.: 19, 2473.

Demnach war also die Disulfosäure des 7—2′ Dichinolyls für die weiteren Betrachtungen auszuschliessen.

Ueber das Kaliumsalz der 2—3′ Bichinolyldisulfosäure fehlen leider nähere Angaben, und so versuchte ich nun durch die Herstellung einer Reihe von Schwermetallsalzen und Vergleich ihrer Eigenschaften mit jenen der entsprechenden Salze der bekannten Chinolinmonosulfosäuren und Dichinolyldisulfosäuren eine eventuelle Identität mit einer derselben feststellen zu können.

Alle in der Literatur als wohl charakterisierte Verbindungen beschriebenen Schwermetallsalze, wie: das Merkuro-, das Kupfer-, das Blei- und das Zinksalz, brachten jedoch ebenfalls keine Aufklärung der Frage:

Das Quecksilbersalz erhielt ich aus dem Kaliumsalz und Merkuronitrat als einen farblosen, unbestimmt krystallinischen Niederschlag.

Das Kupfersalz, aus dem Kaliumsalz und Kupfernitrat dargestellt, fiel als ein ebenfalls undeutlich krystallinischer grüner Körper aus.

Das Bleisalz, das mit Bleiacetat aus dem Kaliumsalz erhalten wurde, bildete einen aus unregelmässig begrenzten Formen zusammengesetzten farblosen Niederschlag.

Das Zinksalz — aus Kaliumsalz und basischem Zinkcarbonat — kam nur in Flocken zur Abscheidung.

Das Cadmiumsalz allein, dargestellt aus Cadmiumnitratlösung und Kaliumsalz, ergab nach längerem Stehen der wässerigen Lösung schöne zu Drusen vereinigte, farblose, prismatische Krystalle, doch konnte dieses zu einem Vergleich nicht herangezogen werden, da Cadmiumsalze in der einschlägigen Literatur überhaupt nicht erwähnt werden.

Neuerliche Sulfurierung des Chinolins.

Da durch die im Vorigen beschriebenen Versuche das aus ca. 200 gr Chinolin erhaltene Rohmaterial verbraucht worden war, wurde nun neuerdings aus 100 gr Chinolin die Sulfosäure hergestellt, die Versuchsbedingungen jedoch derart geändert, dass

1. nur mehr die Hälfte der früher angewandten Schwefelsäure, also die fünffache Gewichtsmenge des Chinolins zur Anwendung kam, und

2. das Reaktionsgemisch nur mehr ca. $^1/_2$—$^3/_4$ Stunden auf 260°—280° (früher $1^1/_2$ Stunden auf 300°—310°) erhitzt wurde.

Die weitere Verarbeitung der entstandenen Sulfosäure auf das Baryumsalz war dieselbe wie früher, doch zeigten die jetzt erhaltenen Produkte keine braune, sondern nur mehr eine hellgelbe Färbung. Während ferner die Ausbeute an Rohbaryumsalz bei den früheren Versuchen eine sehr ungünstige war, erhielt ich bei meinem neuen Verfahren aus 100 gr Chinolin 152 gr Baryumsalz, das sind, da das Baryumsalz mit 2 Mol. Wasser krystallisiert, (vergl. später) rund 66% der theoretischen Ausbeute.

Das Baryumsalz wurde durch Umsetzung mit verdünnter Schwefelsäure gleich in die freie Säure übergeführt, und durch Eindampfen der wässerigen Lösung so schöne, jedoch schwach gelb gefärbte Nadeln erhalten.

Krystallisations- und Lösungsversuche mit der jetzt erhaltenen Rohsäure ergaben folgendes:

In kaltem Wasser löst sich die Säure ziemlich leicht.

In heissem Wasser ist sie sehr leicht löslich und scheidet sich, wenn die Lösung genügend konzentriert ist, beim Erkalten in grossen bis 1 cm langen, weichen, seiden-

glänzenden Krystallnadeln ab. Bei äusserst langsamer Abkühlung der stark zur Uebersättigung neigenden wässerigen Lösung erhielt ich harte stark glänzende Nadeln.

In Methylalkohol ist sie schwer löslich. Durch wiederholtes Auskochen damit am Rückflusskühler und langsames Erkaltenlassen des alkoholischen Auszuges erhielt ich sie auch hier in schönen grossen Nadeln. — Aus dem letzten methylalkoholischen Auszug der aus Wasser erhaltenen Rohsäure schied sich in scharfer Trennung vom Hauptprodukt ca. $^1/_5$ gr einer anderen Sulfosäure in rhombischen Krystalltafeln ab, deren Schmelzpunkt ich mit 315° bestimmte. Wegen der sehr geringen Menge konnten damit jedoch keine weiteren Untersuchungen vorgenommen werden.

In Aethylalkohol ist die Säure fast ganz unlöslich, in Amylalkohol, Benzol, Toluol und Xylol erwies sie sich als gänzlich unlöslich.

In Glycerin hingegen löste sie sich wieder leicht.

Die Schmelzpunktsbestimmungen, die im Luftbade vorgenommen werden mussten, ergaben sowohl für die aus Wasser, wie aus Methylalkohol umkrystallisierte Säure eine Schmelztemperatur zwischen 365 und 378°. Das Schmelzen erfolgte unter starkem Aufblähen und Verkohlung. Schon vorher färbte sich die Säure von ca. 260—280° an gelb und später stark braun.

Die aus Methylalkohol umkrystallisierte reine und dann völlig farblose Säure wurde nun zur Analyse gebracht. Beim Trocknen der Säure im Exsiccator bis zur Gewichtskonstanz ergab sich für 3,0663 gr Substanz 0,3352 gr Gewichtsverlust, d. i. 10,93% H_2O oder ca. 1,5 Mol.

Bei weiterem Behandeln der Säure im Xylolbade bei 120° verlor dieselbe abermals 0,1125 gr = 3,67 % H_2O oder ca. 0,5 Mol.

Die Gesammtgewichtsabnahme betrug demnach genau 0,4477 gr = 14,60% oder 2 Mol. (die genau 14,74% beanspruchen).

Die Elementaranalyse der bei 120° getrockneten Säure ergab folgende Werte:

I. 0,1706 gr Subst. lieferten 0,3220 gr CO_2 u. 0,0433 gr H_2O
II. 0,2500 „ „ „ 0,4699 „ „ „ 0,0799 „ „
III. 0,1992 „ „ „ 0,3754 „ „ „ 0,0625 „ „
IV. 0,2821 „ „ „ 0,5321 „ „ „ 0,0874 „ „

		C	H
Berechnet für eine	Chinolinmonosulfosäure:	51,67	3,35%
	Bichinolyldisulfosäure:	51,92	2,88%

Gefunden:	I	II	III	IV
C:	51,46	51,24	51,40	51,43%
H:	2,82	3,52	3,46	3,43 „

Die Ausführung zweier Schwefelbestimmungen ergab bei Anwendung von:

I. 0,2250 gr Baryumsalz bei 120° getrockn. 0,2494 gr $BaSO_4$
II. 0,3206 „ „ „ „ „ 0,3589 „ „ „

Berechnet für eine	Chinolinmonosulfosäure	S: 15,31%
	Bichinolyldisulfosäure	S: 15,38 „

Gefunden:	I.	II.
S:	15,20	15,34%

Die Stickstoffbestimmung ergab folgendes:

0,2388 gr Säure lieferten bei t=19, b=717 mm 14 ccm N

Berechnet für eine	Chinolinmonosulfosäure	N: 6,69%
	Bichinolyldisulfosäure	N: 6,73 „

Gefunden nach Formel: $\% N = \frac{v.\ g.\ 100}{s} = 6{,}33\ \%$.

Diese Zahlen passen zwar im Allgemeinen besser zu einer Chinolinmonosulfosäure, da aber die Abweichungen in der prozentualen Zusammensetzung einer Chinolinmonosulfosäure und einer Bichinolyldisulfosäure doch nur recht gering sind, so war die Möglichkeit des Vorliegens einer Bichinolyldisulfosäure immer noch vorhanden und ich stellte daher in dieser Richtung noch weitere Versuche an.

Zunächst dargestellte Salze erlaubten die Frage noch nicht zur Entscheidung zu bringen, im Gegenteil ergab

sich beim Studium derselben noch die weitere Möglichkeit des Vorliegens der 7- oder m-Chinolinmonosulfosäure von Claus[1]):

Das Natriumsalz krystallisierte aus seiner stark konzentr. Lösung, die ich durch Neutralisation der freien Säure mit Sodalösung erhielt, in Form kleiner Nadeln, die in Wasser sehr leicht, in Methylalkohol etwas schwerer, in kaltem Aethylalkohol aber schwer löslich waren.

Das Kaliumsalz wurde durch genaue Neutralisation der wässerigen Lösung der freien Säure mit Pottaschelösung und Eindämpfen bis zur Syrupkonsistenz in feinen, seidenglänzenden Krystallnadeln erhalten. Dieselben sind in Wasser sehr leicht löslich, schwer jedoch in Alkohol. Da es in seinen sämmtlichen Eigenschaften völlig mit dem im ersten Teile erhaltenen Kaliumsalz übereinstimmte, (vergl. S 10—11), wurde an dieser Stelle von einer nochmaligen Metallbestimmung abgesehen. — Das Kaliumsalz der 7-Säure wurde von Claus[2]) in undeutlichen Krystallkrusten erhalten, zeigt aber in den Löslichkeitsverhältnissen grosse Aehnlichkeit mit meinem Kaliumsalz.

Das Baryumsalz erhielt ich aus der konzentr. wässerigen Lösung der freien Säure und überschüssigem Baryumkarbonat in der Hitze. Da aus der konzentr. wässerigen Lösung desselben nur eine Abscheidung in Krystallkrusten erfolgte[3]), versetzte ich selbe wie schon früher mit Methylalkohol, wodurch auch diesesmal mikroskopisch kleine, radiär gestellte Nadeln erhalten wurden. Dieselben waren in Wasser sehr leicht, in Methyl- und Aethylalkohol fast ganz unlöslich.

Die bei 115° getrocknete Substanz ergab für
0,6740 gr einen Verlust von 0,0433 gr Wasser = 6,42 %
oder 2 Mol. (entsprech. 6,12 %).

Die Baryumbestimmung ergab für
0,6307 gr Baryumsalz — 0,2673 gr $BaSO_4$.

[1]) Journal für praktische Chemie: 37, 260.
[2]) Journal für praktische Chemie: 37, 262.
[3]) Vergl. auch Claus J. pr. Ch. 37, 262.

Berechnet für $(C_9 H_6 NSO_3)_2$ Ba: 24,84 % Ba.
Gefunden 24,94 % Ba.

Das Calciumsalz gewann ich in analoger Weise durch Umsetzung der freien Säure mit Calciumcarbonat, doch musste ich hier das Filtrat bis zur Syrupkonsistenz eindampfen, worauf sich bei längerem Stehenlassen das Salz in Form kleiner, farbloser, radiär gestellter Nadeln abschied. Es ist in Wasser sehr leicht, in Aethyl- und Methylalkohol hingegen selbst in der Siedehitze schwer löslich.

Bei der Wasserbestimmung verloren beim Stehen über konzentrierter Schwefelsäure:

0,3786 gr — — — 0,0438 gr = 11,57 %;
bei 115° weitere 0,0085 gr = 2,24 %;
im Ganzen: 0,0523 gr = 13,81 %
oder 4 Mol. (entsprech. 13,57 %).

Die Calciumbestimmung — durch Fällung des Calciums als Oxalat und Wägung als Calciumoxyd zur Ausführung gebracht — ergab für

0,3263 gr angew. Substanz — 0,0397 gr Ca O
Berechnet für $(C_9 NH_6 SO_3)_2$ Ca: 8,77 %
Gefunden: 8,69 %.

Bezüglich seiner Löslichkeitsverhältnisse, der Krystallform und des Krystallwassergehaltes zeigte dieses Salz fast völlige Analogie mit dem Calciumsalz der 7-Säure[1]).

Das Zinksalz, welches ich früher nur in Flocken erhalten hatte, gewann ich jetzt durch Neutralisieren der wässerigen Lösung der freien Säure mit basischem Zinkcarbonat und Verdunstenlassen des Filtrates in schönen stark lichtbrechenden Krystallnadeln, die an der Luft allmählich verwitterten. Die Krystalle waren in Wasser sehr leicht, in Methylalkohol aber schwer löslich.

0,4562 gr des Salzes verloren über Schwefelsäure
0,0783 gr Wasser
bei 110° getrocknet weitere 0,0147 gr
im Ganzen also: 0,0930 gr = 20,4 % oder ca. 7 Mol.

[1]) Journal für praktische Chemie: 37, 262.

Die Metallbestimmung, die durch Fällung und Wägung des Zinks als Zinksulfid ausgeführt wurde, ergab bei Anwendung von

I. 0,2358 gr Substanz 0,0467 gr ZnS
II. 0,4370 gr „ 0,0872 gr „

Berechnet für $(C_9\,NH_6\,SO_3)_2$ Zn: 13,58 % Zn

Gefunden: I. II.
Zn: 13,31 % 13,41 %

Zur Gewinnung des Cadmiumsalzes versetzte ich die heisse, wässerige Lösung der freien Säure mit frischgefälltem, basischem Cadmiumcarbonat im Ueberschuss, filtrierte heiss ab und überliess das Filtrat durch langsames Verdunstenlassen der Krystallisation. Nach längerem Stehen erhielt ich auf diese Weise schöne, farblose, prismatische Krystalle, die mit dem früher erhaltenen Cadmiumsalz (vergleiche Seite 13) dem Aussehen nach völlig identisch waren. Es erwies sich als in Wasser sehr leicht, in heissem Methylalkohol leicht, in Aethylalkohol hingegen fast ganz unlöslich.

Beim Stehen über konzentr. Schwefelsäure verloren:
0,7718 gr Substanz — 0,0180 gr H_2O = 2,33 %
bei 115° weitere — 0,0364 gr „ = 4,72 %
im Ganzen also: 0,0544 gr = 7,05 % oder ca 2 Mol.

Die Bestimmung des Cadmiums geschah als Cadmiumsulfat und wurde durch Fällung des salzsauren Salzes durch Schwefelwasserstoff, Lösen des Cadmiumsulfides in Salpetersäure und Abrauchen des Abdampfrückstandes [$Cd(NO_3)_2$ und $Cd\,SO_4$] mit konzentr. Schwefelsäure ausgeführt.

0,7174 gr des Salzes ergaben so 0,2821 gr $Cd\,SO_4$
Berechnet: für $[C_9\,NH_6\,SO_3]_2$ Cd: 21,27 %
Gefunden: Cd 21,20 %.

Das Kupfersalz erhielt ich aus der freien Säure und frischgefälltem, basischem Kupfercarbonat als ein blaugrünes, krystallinisches Pulver, ohne bestimmbare Krystallform, welches in Wasser ziemlich leicht löslich war. — Die gleiche Beschreibung giebt Claus vom Kupfersalz der 7-Säure.[1])

[1]) Journal für praktische Chemie: 37, 262.

Das Silbersalz endlich, das in analoger Weise durch Umsetzung einer wässerigen Lösung der freien Säure mit Silbercarbonat erhalten wurde, krystallisierte auch diesesmal (vergl. S. 5) in dünnen, lichtempfindlichen Nadeln und zeigt in diesen Eigenschaften ebenfalls Uebereinstimmung mit dem entsprechenden Silbersalz von Claus.[1])

Die im Vorstehenden hervorgehobene Analogie einer grösseren Anzahl der dargestellten Salze mit den entsprechenden Salzen der 7-Chinolinmonosulfosäure, zu welcher sich ausserdem noch eine grosse Aehnlichkeit der freien Säuren hinzugesellt, veranlasste mich nun, die 7-Säure herzustellen, um auf dem Wege direkter Vergleichung eine möglicherweise bestehende Identität der beiden Säuren feststellen zu können.

Darstellung der „7-Chinolinsulfosäure".

Die Darstellung derselben geschah auf Grund der Angaben von Lubarin[2]) und Fischer[3]), wobei ausser der 7-Säure auch die 8- und 5-Säure erhalten wird.

100 gr Chinolin wurden mit der 10fachen Menge (= 1000 gr) rauchender Schwefelsäure von 20% Anhydrid-Gehalt im Oelbade solange auf 125° erhitzt, bis eine herausgenommene Probe der Reaktionsflüssigkeit nach dem Verdünnen mit Wasser, durch Zusatz von Natronlauge keine Trübung mehr ergab. Dazu war ein ca. 4-stünd. Erhitzen erforderlich. Nach dem Verdünnen der Reaktionsflüssigkeit mit Wasser, (4-faches Volumen) liess ich dieselbe längere Zeit stehen. Es krystallisierten, wie Bedall und Fischer angeben[4]), nach einiger Zeit grosse, schöne, tafelförmige Krystalle, der 8- (= o-) Chinolinmonosulfosäure aus.

Behufs Trennung der 5- und 7- und eventuell noch vorhandener 8-Säure führte ich nach Bedall und Fischer[4]) die freien Säuren durch Uebersättigen des Filtrates mit

[1]) Journal für praktische Chemie: 37, 262.
[2]) Annalen: 155, 313;
[3]) Ber. der deutsch. chem. Ges.: 15, 1979 und 683.
[4]) Ber. der deutsch. chem. Ges.: 15, 1979

Kalkmilch in die Calciumsalze über, filtrierte vom abgeschiedenen schwefelsauren Kalk ab und brachte das überschüssige Calciumhydroxyd durch Einleiten von Kohlendioxyd zur Fällung. Das Filtrat dampfte ich dann bis zur beginnenden Krystallabscheidung ein. Entgegen den von Claus gemachten Beobachtungen[1]), nach welchen dabei zuerst das Calciumsalz noch vorhandener 8-Säure in Form von Platten auskrystallisieren sollte, erhielt ich hierbei vorerst eine starke Abscheidung von schönen Krystallnadeln, die als das Calciumsalz der 5-Säure bestimmt wurden, und erst aus deren Mutterlauge ergab sich bei weiterem Einengen ein Gemenge von Nadeln und Platten, von welchen die letzteren aus dem Calciumsalz der 8-Säure bestanden. Aus deren Mutterlauge schieden sich sodann bei Syrupkonsistenz der Lösung mikroskopisch kleine Nadeln ab, die nach den Angaben von Claus das Calciumsalz der 7-Säure sein mussten.

Die daraus mittelst verdünnter Schwefelsäure freigemachte Säure krystallisierte in kleinen Nädelchen, die in Wasser sehr leicht, in Alkohol aber schwer löslich waren. Die Schmelz- resp. Zersetzungstemperatur lag für diese Säure zwischen 307 und 313°. Danach war eine Identität der 7-Säure mit der fraglichen Monosulfosäure ausgeschlossen. (Schmelzp. der letzteren 365—378°)

Um die somit noch immer offen gebliebene Frage: Liegt in der erhaltenen Monosulfosäure entweder eine Chinolinmonosulfosäure, oder aber eine Bichinolyldisulfosäure vor, zur Entscheidung zu bringen, versuchte ich nun durch Abspaltung der Sulfogruppe direkt die zu Grunde liegende Base zu gewinnen, um aus deren Eigenschaften einen Schluss auf die erhaltene Sulfosäure ziehen zu können.

Versuche zur Abspaltung der Sulfogruppe.

Ungefähr 3 gr der freien Säure wurden mit konzentr. Salzsäure im Bombenrohr auf 175°—180° drei Stunden lang erhitzt. Nach Verlauf dieser Zeit war die Säure völlig

[1]) Journal für praktische Chemie: 37, 260.

gelöst; doch konnte in der Reaktionsflüssigkeit freie Schwefelsäure nicht nachgewiesen werden, und nach längerem Stehen kamen aus der Lösung Krystallnadeln zur Abscheidung, deren Zersetzungstemperatur mit jener der Sulfosäure völlig übereinstimmte.

Ebenso negativ verlief ein Versuch zur Abspaltung der Sulfogruppe durch konzentr. Bromwasserstoffsäure bei einer Temperatur von 210°.

Ein letzter in dieser Richtung vorgenommener Versuch geschah auf Grund der Angaben von Werner Kelbe[1]):

20 gr freie Säure wurden in ca. 80 ccm. konzentr. Schwefelsäure gelöst und 1 Stunde lang mit überhitztem Wasserdampf von 192—200° behandelt. Die Reaktionsflüssigkeit wurde dann in die 10-fache Menge Wasser gegossen, mit Barythydrat bis zur alkalischen Reaktion versetzt und mit Wasserdampf destilliert. Das Destillat versetzte ich mit Salzsäure und dampfte es am Wasserbade zur Trockne ab. Es verblieb jedoch nur ein ganz geringfügiger Rückstand, der äusserst schwach nach Chinolin roch. — Aus dem Destillationsrückstande konnte fast die gesammte Menge der angewandten Säure wieder gewonnen werden. — Hatte demnach eine Abspaltung der Sulfogruppe stattgefunden, so war dies nur in ganz geringer Menge geschehen. An eine praktische Durchführung dieses Prozesses war daher nicht zu denken.

In ganz unerwarteter Weise fand schliesslich die Frage nach der Natur der erhaltenen Sulfosäure ihre Erledigung gelegentlich einer nochmaligen Darstellung des Silbersalzes zum Zwecke der Gewinnung eines Esters Als ich nämlich, abweichend von den früheren Darstellungsweisen (vergl. S. 5 u. 20), das Silbersalz durch Neutralisation einer Lösung der freien Säure mit Ammoniak und Umsetzung des so erhaltenen Ammoniumsalzes mit salpetersaurem Silber darstellte, erhielt ich nach ca. achtstündigem Stehen anstelle von Krystallnadeln eine gelatinöse Masse, die trotz

[1]) Berichte d. deutsch. chem. Ges. 19, Seite 92.

wiederholter Krystallisationsversuche in keine andere Form übergeführt werden konnte. Da mir nun aus der Literatur[1]) ein ähnliches Verhalten des Silbersalzes der 6-Chinolinmonosulfosäure bekannt war, lenkte sich natürlich meine Aufmerksamkeit sofort wieder dieser Säure zu. Ich unterbrach daher meinen augenblicklichen Versuch und führte statt dessen eine Kalischmelze mit der Sulfosäure aus, in der Hoffnung, auf diese Weise vielleicht das scharf charakterisierte 6-Oxychinolin zu erhalten:

Kalischmelze.

3 gr freie Säure wurden durch Uebersättigen mit Kalilauge in das Kaliumsalz übergeführt, die Lösung völlig zur Trockne eingedampft und mit der dreifachen Gewichtsmenge Aetzkali und ganz wenig Wasser im Nickeltiegel bei einer Temperatur von 180—220° ca. eine halbe Stunde lang verschmolzen. Während dieser Operation trat ein deutlich-wahrnehmbarer Geruch nach Chinolin auf. Nach dem Erkalten der Schmelze wurde diese mit heissem Wasser aufgenommen und in die wässerige Lösung Kohlendioxyd eingeleitet. Nach ca. 5 Minuten fiel ein schöner, krystallinischer, etwas gelblich gefärbter Körper aus, der, unter dem Mikroskop betrachtet, aus lauter zu Drusen vereinigten Prismen bestand. Durch Umkrystallisieren aus heissem Wasser wurde derselbe gänzlich farblos erhalten. In kaltem Wasser und kaltem Aethylalkohol erwies er sich fast ganz unlöslich, in heissem Wasser und Alkohol hingegen als ziemlich leicht löslich. Eine Schmelzpunktsbestimmung ergab genau den zu 193° angegebenen Schmelzpunkt des 6-Oxychinolins[2]).

Auch das durch Versetzen der heissen alkoholischen Lösung des erhaltenen Produktes mit einer alkoholischen Pikrinsäurelösung beim Erkaltenlassen in Form goldgelber Nadeln sich ausscheidende Pikrat stimmte in seinem bei 236° gelegenen Schmelzpunkt mit der entsprechenden Verbindung des 6-Oxychinolins völlig überein!

[1]) Berichte d. deutsch. chem. Ges. 17, S: 192.
[2]) Monatshefte für Chemie 3, S. 548

Die an diese Versuche sich anschliessende Analyse ergab in 0,1412 gr der beim Trocknen nur spurweise an Gewicht verlierenden Substanz 0,3846 CO_2 und 0,0648 H_2O. — Die Stickstoffbestimmung in 0,0880 gr Substanz 7,8 cm^3 N bei 18° u. 720 mm Barom.

Berechnet für C_9H_7ON	Gefunden
C: 74,48%	C: 74,29%
H: 4,82%	H: 5,07%
N: 9,65%	N: 9,69%

Es ist also sicher, dass in dem erhaltenen Produkte das 6-Oxychinolin vorliegt.

Nach diesen Ergebnissen war es zwar so gut wie zweifellos, dass in der von mir erhaltenen Säure, trotz der Wiedersprüche zwischen meinen Beobachtungen und den in der Literatur gemachten Angaben, doch die 6-Chinolinmonosulfosäure vorliegt. Da man aber behauptet findet, dass bei der Kalischmelze von Sulfosäuren eine Wanderung der eintretenden Hydroxylgruppe statthaben könne[1]), so unternahm ich es, um völlige Sicherheit über die Identität meiner Säure mit der 6-Säure zu erhalten, die letztere synthetisch nach den Angaben von Knüppel[2]) herzustellen.

Synthetische Darstellung der „6-Chinolinsulfosäure".

50 gr völlig trockne Sulfanilsäure wurden mit einem Gemisch von 80 Teilen konzentr. Schwefelsäure, 90 Teilen Glycerin und 38 Teilen Arsensäure in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben am Sandbade bis zum Eintritt der Reaktion — erkennbar an einem starken Aufschäumen des Reaktionsgemisches — erhitzt, und nach deren Beendigung der Kolbeninhalt noch ca. 5 Stunden im Sieden erhalten. Nach Verlauf dieser Zeit wurde die nach dem Erkalten halbfeste, braune Masse mit Wasser versetzt, längere Zeit stehen gelassen, filtriert und das die Säure enthaltende Filtrat in einer Porzellanschale mit fein gepulvertem Barythydrat in der Siedehitze übersättigt.

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 7, 1175; 8,365.
[2]) Bericht d. deutsch. Ges. 29,707.

Nach dem Abfiltrieren und Auskochen des abgeschiedenen Baryumsulfates wurde das Filtrat eingeengt, durch wiederholtes Kochen mit Tierkohle entfärbt und durch Zusatz der zur Umsetzung nötigen Menge verdünnter Schwefelsäure die Säure freigemacht. Nach der Filtration vom ausgeschiedenen Baryumsulfat und Einengen der Lösung wurde dieselbe der Krystallisation überlassen, wobei sich die Säure in völlig einheitlichen Nadeln ausschied, die durch Umkrystallisieren aus Wasser oder Methylalkohol völlig farblos erhalten werden konnten.

Der Schmelzpunkt dieser Krystalle stimmte bei einem Parallelversuch völlig mit dem meiner Säure überein: Beide Sulfosäuren schmolzen unter genau den gleichen Erscheinungen bei 376° uncorr. Auch bezüglich der im Vorhergehenden beschriebenen Salze, die ich vergleichsweise aus der synthetisch erhaltenen Säure nochmals herstellte, fanden sich meine früheren Beobachtungen vollauf bestätigt.

Hienach sind nunmehr die in der Literatur über die 6-Chinolinsulfosäure und ihre Salze gemachten Angaben in folgender Weise zu korrigieren:

1. Die freie Säure krystallisiert nicht mit $1^1/_2$ Mol.[1]) sondern mit 2 Mol.[2]) Davon werden $1^1/_2$ Mol. schon bei genügend langem Stehen über konzentr. Schwefelsäure, der Rest erst bei 120° abgegeben (vergl. S. 15).

2. Die Säure ist in kaltem Wasser nicht schwer löslich[1]), sondern im Gegenteil ziemlich leicht.

3. Die Säure schmilzt allerdings bei 260° noch nicht[3]) der Schmelzpunkt kann aber leicht bei Anwendung eines Luftbades bestimmt werden, und wurde bei Benützung eines bis 550° reichenden Thermometers zu 365—378° gefunden (vergl. S. 15).

4. Das Kaliumsalz erhielt ich niemals in Form glänzender Tafeln[3]), sondern immer in wohlausgebildeten Na-

[1]) Happ, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 17 S. 192.

[2]) Vgl. auch Fischer u Willmack Ber. d. deutsch. chem Ges. 17 S. 440.

[3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 17 S. 192.

deln. Es enthielt 1 Mol. Krystallwasser, das es im Vacuumexsiccator erst nach wochenlangem Stehen, bei 110° rasch abgab (vergl. S. 11 u. 12).

5. Das Baryumsalz krystallisierte bei meinen Versuchen, wenn es rein war, stets in zwar mikroskopisch kleinen, aber wohl ausgebildeten Nadeln und nicht, wie angegeben ist, in krystallinischen (!) Blättchen[1]).

6. Das Silbersalz ergab sich zwar unter bestimmten Bedingungen (vergl. S. 5 u. 20) auch in feinen weissen Nädelchen, doch sind selbe nach meinen Beobachtungen sowohl licht- wie auch wärmeempfindlich.

An diese Richtigstellung anschliessend, möchte ich noch einen Vorzug der neuen Darstellungsweise der 6-Chinolinmonosulfosäure gegenüber den bisher zur Verfügung stehenden Bildungsweisen hervorheben. Von den Letzteren kommen bezüglich der dabei erzielten Ausbeuten nur zwei in Betracht: Die Herstellung nach Georgievicz und die Methode der synthetischen Gewinnung nach Knüppel. Beiden Darstellungsmethoden ist diejenige der Sulfurierung des Chinolins bei Gegenwart von Quecksilbersulfat durch ihre erhebliche Zeitersparnis überlegen.

Georgievics erhielt nach seinen Angaben[2]) die »6-Säure« durch achtstündiges Erhitzen von 1 Teil Chinolin mit 7 Teilen englischer Schwefelsäure auf eine Temperatur von 300°. Die Ausbeute war gut[3]); fremde Säuren wurden nicht erhalten. (Bei 250° entstand daneben auch »o-Säure«).

Bei der zweiten Methode: Darstellung der Säure aus Sulfanilsäure, Glycerin und Schwefelsäure bei Gegenwart von Arsensäure, muss Knüppel[4]) nach dem Aufhören der beim Erhitzen des Gemisches eingetretenen Reaktion noch weitere fünf Stunden im Sieden erhalten.

Nach meiner Darstellungsmethode, bei welcher die Säure durch Erhitzen von 1 Teil Chinolin mit 5 Teilen

[1]) Bericht der deutsch. Ges. 17 S. 192.

[2]) Monatshefte für Chemie 8; 577; 639.

[3]) 60% der Theorie.

[4]) Bericht d. deutsch. Ges. 29, 707.

konzentr. Schwefelsäure bei Gegenwart von einem halben Teil Quecksilbersulfat (das natürlich wiederholt verwendet werden kann) auf 260—280° dargestellt wird, beträgt die Dauer des Erhitzens nur etwa ½ bis höchstens ¾ Stunden. Dabei wird die Säure in recht guter Ausbeute erhalten: es resultierten im Durchschnitt 66% der berechneten Menge Baryumsalz und von der daraus in theoretischer Ausbeute zu erhaltenden freien Säure besteht nur etwa ⅕ gr aus einer von der »6-Säure« verschiedenen Säure (vergl. S. 15)

Es wird also durch die Gegenwart des Quecksilbersulfates die Sulfurierung wesentlich erleichtert, und die Sulfogruppe in die 6-Stellung dirigiert[1]).

Das Sulfochlorid und Sulfamid der „6-Säure".

Die günstigen Resultate, die die Verwendung einer reinen Säure bei der Herstellung der Salze gezeitigt hatten, durften mich hoffen lassen, früher vergeblich angestellte Versuche zur Gewinnung des Sulfochlorides resp. Sulfamides jetzt mit reiner Säure ebenfalls mit besserem Erfolg wiederholen zu können Ich verfuhr dabei in folgender Weise:

4 gr freie Säure wurden durch Uebersättigen mit Sodalösung in das Natriumsalz übergeführt, die Lösung völlig zur Trockne verdampft und der Rückstand vier Stunden lang auf 120° erhitzt.

Das völlig trockene Natriumsalz vermengte ich in einem Kolben mit 8 gr zerriebenen Phosphorpentachlorid und erhitzte ca. 1 Stunde lang am Wasserbade. Die während des Erhitzens teigig gewordene Masse schüttelte ich nach dem Erkalten wiederholt mit Aether aus und dampfte den mit Wasser gut gewaschenen und sodann über Chlorcalcium getrockneten ätherischen Auszug am Wasserbade ab. Dabei schied sich jedoch nur eine ganz geringe Menge eines gelben Oeles ab, welches sich als in Aether und Chloroform fast ganz unlöslich erwies. Bei längerem Stehen in einer Kältemischung wurde das Produkt zwar etwas fester,

[1]) Vergl. Dimroth u. v. Schmädel B. B. 40, 2411.

doch nahm es bei gewöhnlicher Temperatur alsbald seine frühere, ölige Consistenz wieder an

Da sich die Hauptmenge des gebildeten Sulfochlorides hiernach noch im Kolbenrückstand befinden musste, behandelte ich nun einen Teil des Letzteren unter sorgfältiger Vermeidung jeglicher Erwärmung mit Eiswasser. Es löste sich dabei der grösste Teil der Masse auf und zurück blieb nur ein schmieriges braunes Produkt, das sich beim Schütteln zu einem Klumpen zusammenballte und leicht von der wässerigen Lösung getrennt werden konnte. Diesen Körper, der normalerweise das Sulfochlorid sein musste, brachte ich auf einen Tonteller und liess ihn längere Zeit im Vakuumexsiccator stehen, doch trat selbst hier infolge der geringen Mengen noch anhaftenden Wassers eine Zersetzung des Produktes ein, die an dem scharfen Geruch nach Salzsäure zu erkennen war. Eine Reihe von Versuchen, diese an der Luft wieder ölig werdende Masse krystallisiert zu erhalten, wie: Behandeln mit Aceton, Chloroform, Aether, Benzol, Toluol u. s. w. ergaben nur negative Resultate. Ich schritt deshalb gleich zur Darstellung des Sulfamides, indem ich den Rest des Kolbenrückstandes (vergl. oben) mit überschüssigem trockenen Ammoniumcarbonat gut verrieb und das Gemenge im Oelbade circa 2 Stunden auf 120° erhitzte, bis die Reaktionsmasse zähflüssig geworden war.

Nach dem Erkalten pulverisierte ich den fest gewordenen Kolbenrückstand und behandelte ihn mit kaltem Wasser; die anorganischen Salze gingen in Lösung, während organische Substanz allein zurückblieb. Die letztere wurde nach dem Auswaschen in heissem Wasser gelöst und mit Tierkohle gekocht. Beim Erkalten des Filtrates schieden sich Krystalle ab, die durch wiederholtes Umkrystallisieren aus heissem Wasser schliesslich völlig farblos erhalten wurden. Liess ich die heisskonzentrierte wässerige Lösung dieses Produktes ganz allmählich mit dem Wasserbade erkalten, so resultierten schöne tafelförmige, glasglänzende Krystalle; ging hingegen die Abkühlung rascher

vor sich, so fiel der Körper in langen, stark lichtbrechenden Nadeln aus. Beide Formen ergaben aber denselben Schmelzpunkt: 195°.

Was die Löslichkeitsverhältnisse des Produktes betrifft, so war dasselbe, wie schon erwähnt, in kaltem Wasser sehr schwer, in heissem leichter löslich; in Methyl- und Aethylalkohol, sowie in Aceton und heissem Aether löste es sich leicht.

Die Kohlen- und Wasserstoffbestimmung des ohne Wasser krystallisierenden, bei 110° getrockneten Körpers ergab in

0,1854 gr Substanz — 0,3522 gr CO_2 u. 0,0683 gr H_2O.

An Stickstoff wurden das einemal bei Anwendung von

0,1747 gr Substanz — 21,8 cm^3 (t=18° b=719 mm),

ein zweitesmal aus:

0,1501 gr Substanz — 18,9 ccm N (b=719 mm t=20°)

erhalten.

Berechnet für $C_9 H_8 N_2 SO_2$

C = 51,92 %
H = 3,84 »
N = 13,46 »

Gefunden:	I	II	III	
C =	51,77	—	—	%
H =	4,09	—	—	»
N =	—	13,61	13,61	»

Wie erwartet, stellte also das erhaltene Produkt das Sulfamid dar.[1])

Die Herstellung von Salzen und Derivaten der 6-Chinolinmonosulfosäure hiemit beendend, nahm ich schliess-

---

[1]) Ein wahrscheinlich das Sulfanilid repräsentierendes Produkt erhielt ich durch längeres Erhitzen des öligen Sulfochlorides mit einer ätherischen Lösung von Anilin. Dasselbe schied sich beim Erkalten der Reaktionsflüssigkeit als ein gelber, krystallinischer, in Wasser schwer, in heissem Alkohol leicht löslicher Körper ab, der durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Alkohol in tafelförmigen, völlig farblosen Krystallen erhalten wurde. Der Schmelzpunkt des Produktes lag bei 165° uncorr. Eine Analyse dieses Körpers wurde nicht ausgeführt.

lich noch den ursprünglich beabsichtigten Versuch wieder auf: durch Oxydation des Chinolins die Nicotinsäure zu erhalten, jetzt aber ausgehend von der erhaltenen Sulfosäure.

Oxydationsversuch mit der „6-Säure".

Die Oxydation der freien Säure geschah in alkalischer Lösung durch Kaliumpermanganat und wurde in folgender Weise durchgeführt:

Eine wässerige Lösung von 5 gr freier Säure wurde mit Natriumcarbonatlösung übersättigt, am Wasserbade erhitzt und allmählich eine Permanganatlösung von bekanntem Gehalt in Portionen von je 5 Tropfen zugegeben. Anfangs vollzog sich die Oxydation, resp. die Entfärbung des Kaliumpermanganates sehr rasch — die letzten fünf Tropfen jedoch erforderten zu ihrer Entfärbung bereits ein viertelstündiges Erhitzen, ein Zeichen, dass die Oxydation so gut als beendet war. Im Ganzen waren dabei 22 gr festes Kaliumpermanganat verbraucht worden. Ich filtrierte jetzt vom ausgeschiedenen Mangandioxyd heiss ab, kochte dasselbe mit Wasser aus und dampfte das Filtrat nach dem Uebersättigen mit Salzsäure zur Trockne ab. Der Trockenrückstand wurde zur Erschöpfung an organischen Substanzen wiederholt mit Alkohol am Rückflusskühler ausgezogen und die vereinigten Auszüge sich selbst überlassen. Zuerst schieden sich anorganische Salze aus, nach deren Beseitigung bei weiterem Verdunstenlassen des Alkohols jedoch nur eine braune schmierige Masse zurückblieb, welche aus Wasser umzukrystallisieren mir nicht gelang. Ich behandelte die ganze Masse nun mit warmem Aether, wobei ein Teil derselben mit grüner Farbe in Lösung ging. Doch verblieb auch hier beim Verdunsten des Lösungsmittels eine braune zähe Masse. Ich löste dieselbe unter Erwärmen in Wasser und liess die Lösung im Exsiccator verdunsten. Nach längerer Zeit schied sich nun neben harzigen Anteilen ein fester in Blättchen krystallisierender Körper ab, der durch Behandeln mit Methylalkohol von den Beimengungen getrennt, einen Schmelz-

punkt von 182° ergab; bei weiterem Erhitzen wurde er wieder fest, schmolz aber bei 232° abermals. Dieses Verhalten liess auf das Vorhandensein von Chinolinsäure schliessen.

Der Rückstand des ätherischen Auszuges (siehe oben) wurde ebenfalls in warmem Wasser gelöst, wiederholt mit Tierkohle gekocht und der Krystallisation überlassen. Ich erhielt dabei auch hier einen krystallisierten Körper, der zunächst unter Gasentwicklung bei 172° und dann, nachdem er bei weiterem Erhitzen wieder fest geworden, bei 228° unter starker Verkohlung wieder schmolz. Ein Sublimationsversuch der beiden scheinbar identischen Körper ergab feine, schwach gelblich gefärbte Nädelchen, die bei 232—234° schmolzen, also offenbar Nicotinsäure waren.

Die neben der Chinolinsäure erhaltene harzige Masse (vergl. oben), welche beim Erwärmen einen esterartigen, angenehmen Geruch hatte, konnte trotz aller Bemühungen in keine feste Form übergeführt werden. Dass dieselbe kein etwa beim Auskochen des Oxydationsproduktes mit Alkohol entstandener, durch Beimengungen verunreinigter Ester war, wurde dadurch wahrscheinlich, dass ich auch nach längerem Erhitzen mit Aetzkali, beim Uebersättigen der alkalischen Lösung mit Salzsäure und Eindampfen der Lösung neben anorganischen Salzen anscheinend wieder die ursprüngliche harzige Substanz erhielt.